

308383

7

?map anpryy temp s28

1 Select Statement(s), 1 Search Term(s)
Serial#TD820

?exs

Executing TD820

S29 1 AN=US 438776-1989

?s s29 not s28

1 S29

1 S28

S30 0 S29 NOT S28

?s pn=(jp 61291591 or jp 86291591) or an=86jp-291591

1 PN=JP 61291591

0 PN=JP 86291591

0 AN=86JP-291591

S31 1 PN=(JP 61291591 OR JP 86291591) OR AN=86JP-291591

?t 31/7

31/7/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007015356

WPI Acc No: 87-015353/198703

New metal complexes of bis-dithio and benzimidazole-carbamate - useful in plant protection as broad spectrum fungicides

Patent Assignee: KUKALENKO S S (KUKA-I)

Inventor: ABELENCEV V; BERMAN M; BRYSOVA M V; BURMAKIN N; KALUGINA S;

KUKALENKO S; SANIN M; UDOVENKO V

Number of Countries: 005 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 3524629	A	19870115	DE 3524629	A	19850710		198703 B
FR 2583753	A	19861226	FR 859391	A	19850620		198705
JP 61291591	A	19861222	JP 85130949	A	19850618		198705
CH 664562	A	19880315					198816
IT 1203588	B	19890215					199125 N

Priority Applications (No Type Date): DE 3524629 A 19850710; FR 859391 A 19850620; JP 85130949 A 19850618

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
DE 3524629	A		13				

Abstract (Basic): DE 3524629 A

Metal complex salts of ethylene-bis-dithiocarbamate and benzimidazolyl-carbamate of formula (I) are new: (M is Zn and n is 1 or 2; or M is Cu and n is 1; all 3 cpds. are specifically claimed). Pref. CuCl₂ or ZnCl₂ is reacted with methyl N-(benzimidazol-2-yl) carbamate (II) in aq. soln. at 20-90 deg.C. Reaction mixt. is treated with an aq. soln. of Na ethylene bis-dithiocarbamate (III).

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as fungicides for agricultural use and as antiseptics for non-metallic materials. They combine the fungicidal spectra of both bio-dithiocarbamates and benzimidazole carbamates so are effective against both Erysiphales and Phytophthoraceae. In rats (I) have oral LD50 over 2g/kg.

Derwent Class: C01; D22; E12

International Patent Class (Additional): A01N-035/02; A01N-043/52;

A01N-047/10; A01N-055/02; A01N-059/16; C07C-155/06; C07D-235/32;

C07F-001/08; C07F-003/06

?map anpryy temp s31

1 Select Statement(s), 3 Search Term(s)

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-291591

⑮ Int. Cl.⁴

C 07 F 1/08
A 01 N 55/02
C 07 F 3/06

識別記号

庁内整理番号

7457-4H
7144-4H
7457-4H

⑯ 公開 昭和61年(1980)12月22日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全17頁)

⑰ 発明の名称 エチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾイル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類並びにそれらの製造法

⑱ 特 願 昭60-130949

⑲ 出 願 昭60(1985)6月18日

⑳ 発 明 者 ステパン サフロノビ ツチ クカレンコ ソ連国, モスクワ, ボロンツオブスカヤ ウリツア, 32/36, クバルチーラ 30

㉑ 出 願 人 ステパン サフロノビ ツチ クカレンコ ソ連国, モスクワ, ボロンツオブスカヤ ウリツア, 32/36, クバルチーラ 30

㉒ 出 願 人 ビクトル アレキサン ドロビツチ ソ連国, モスクワ, ウリツア メンジンスコゴ, 27, クバルチーラ 270

㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

最終頁に続く

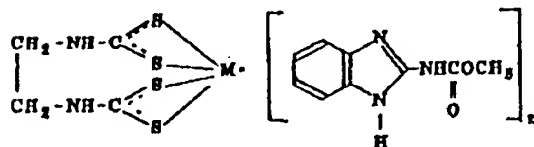
明 細 書

1 発明の名称

エチレンビスジチオカルバミン酸および
N-(ベンズイミダゾイル-2)-カルバ
ミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の
錯塩類並びにそれらの製造法

2 特許請求の範囲

1 一般式

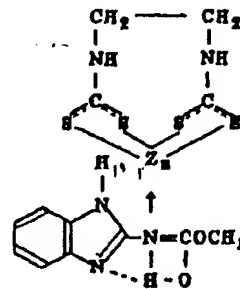


式中Mは亜鉛または銅であり、そしてnは1
または2である、

のエチレンビスジチオカルバミン酸およびN-
(ベンズイミダゾイル-2)-カルバミン酸のメ
チルエステルの亜鉛および銅の錯塩。

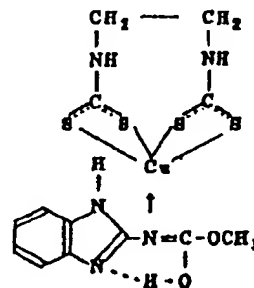
以下余白

2 式



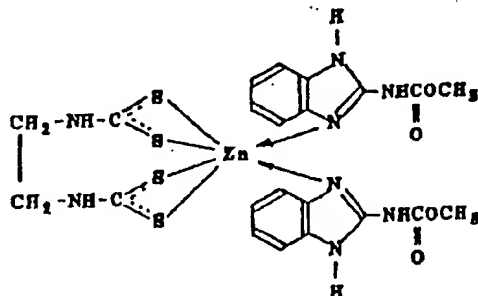
の[N-(ベンズイミダゾイル-2)-O-メチ
ルカルバマト]亜鉛エチレンビスジチオカルバマ
ートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

3 式



の〔N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メタルカルバート〕銅(II)エチレンビスジチオカルバートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

4. 式



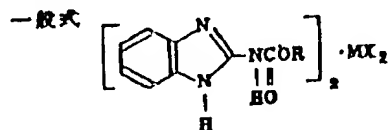
のジ-〔N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メタルカルバート〕亜鉛エチレンビスジチオカルバートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

B. 銅塩化物または亜鉛塩化物をN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルと水性媒質中で20～90℃の温度において反応させ、次いでエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウムを添加し、そして所望生成物を単離す

〔先行技術〕

ベンズイミダゾール誘導体類が種々の作物についての菌類エリシファレス(*Erysipheles*)を抑制する高度に有効な薬剤であるが、菌類ペロノスポラレス(*Peronosporales*)に対して効能がないことが知られている(米国特許第3,657,443号、第424-273欄参照)。

その上、ジチオカルバート類の部類の中の殺菌剤は菌類ペロノスポラレス(*Peronosporales*)に対して活性であるが、菌類エリシファレス(*Erysipheles*)に対して無効であることも知られている(N.N.メルニコフ(Mel'nikov)-ケイストリー・アンド・テクノロジー・オブ・ペステサイド(Chemistry and Technology of Pesticides)、キミヤ・パブリッシャーズ(Khimiya Publishers), M., 1974参照)。



ることを特とする特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の化合物を製造する方法。

B. 活性成分として特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のエチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩を、0.01～99.9質量%の活性成分および残部の充填剤の比率で含有することを特徴とする活性成分および充填剤からなる殺菌組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔応用すべき工業分野〕

本発明は、新規な化学的化合物、すなわち、エチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類、それらを製造する方法、および農業における殺菌剤(fungicide)および非金属物質のための防菌剤(antiseptic)としての使用に関する。

以下余白

式中Rは低級アルキルであり、MはZnまたはCuであり、そしてXはCl, Br, アセタートまたはプロピオネートである。

のN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のアルキルエステルの錯塩類はこの分野において知られている(1970年に発行された西独特許第1,957,712号参照)。

しかしながら、これらの化合物は不十分な殺菌活性を有する。

本発明による化合物、すなわち、エチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類は新規でありかつ文献において従来知られていない。

〔解決しようとする問題点〕

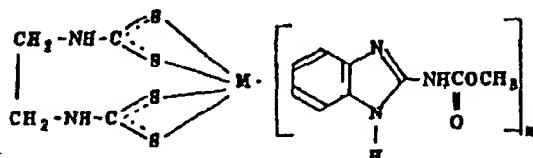
本発明は、このような新規な化合物-増大した殺菌活性および拡大された作用範囲を有するエチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエス

ルの亜鉛および銅の錯塩類 - を提供することに関する。

〔問題を解決しようとする手段〕

この目的は、本発明による新規な化合物 -

一般式



式中Mは銅または亜鉛であり、そして

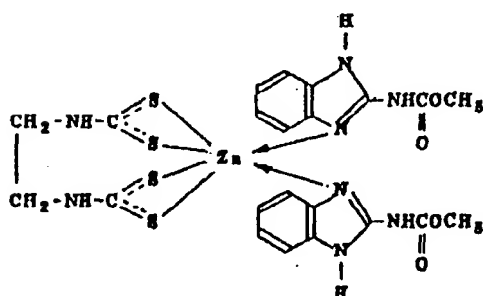
nは1または2である。

のエチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類 - により達成される。

本発明によれば、次の特定の化合物が得られる：

以下余白

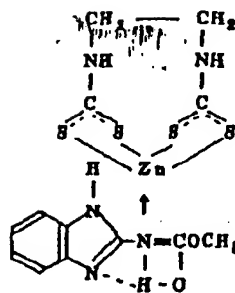
の[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]銅(II)エチレンビスジチオカルバメート(化合物2)および式



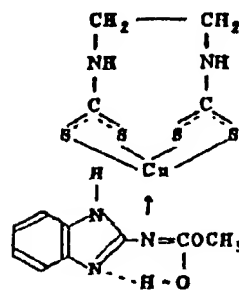
の[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジチオカルバメート(化合物3)。

また、本発明は、銅塩化合物または亜鉛塩化合物をN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルと20~90℃の温度において水性媒質中で反応させ、次いでエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を添加し、そして所望の生成物を回収する方法により上に特定し

式



の[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジチオカルバメート(化合物1)、式



た化合物を製造する方法に関する。

さらに、本発明は、活性成分としてエチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの亜鉛および銅の錯塩と充填剤とを、0.01~99.5質量% (per cent by mass) の活性成分および充填剤の比率で、含有する殺菌(fungicidal)組成物に関する。

〔操作〕

本発明による新規な化合物は、水および有機溶媒中に不溶性でありかつ200℃以上の温度において分解する粉末様物質からなる。

新規な化合物の構造は、元素分析、ならびにIRおよびX線電子分光分析の方法により確認された。

この[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジチオカルバメートは230℃以上の分解温度をもつ黄色質からなる。

[N-(ベンゾイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマート]類(II)エチレンビスジチオカルバマートは200℃以上の分解温度をもつかつ色物質を表わす。

ジ-[N-(ベンゾイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマート]亜鉛エチレンビスジチオカルバマートは280℃以上の分解温度をもつ炭黄色物質である。

これらの化合物は次の方法で製造される。

亜鉛塩化物または銅塩化物の水溶液およびN-(ベンゾイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの水性懸濁液を反応フラスコに供給する。この反応塊を20~90℃の範囲内の温度において10~60分間かきまぜる。次いで、反応塊を冷却後、エチレンジアミンの水溶液二酸化炭素およびカ性ソーダの水溶液から調製したエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液をそれに徐々に加える。この反応を激しく攪拌しながら20~60分の期間実施する。所望生成物を慣用法により単離する。

(*Pseudopeziza trachelophila*)、*Coniothyrium diploidiella* およびアドウのボトリナス・シネレア (*Botrytis cinerea*)、セイロウカボチャのフサリウム・オキシスポルム (*Fusarium oxysporum*)、果実のモニリア (*Monilia*)、ポリチグマ (*Polystigma*)、ココミセス (*Coccomyces*)、キューカービク (*Cucurbita*) のコレトリチウム (*Colletotrichum*)、バクテリア・ラクリマンズ (*Bacterium laachrymans*)、フラリウム・オキシスポルム (*Fusarium oxysporum*)、エリシフェ (*Erysiphe*)、およびトマトのバクテリア・ベシカトリウム (*Bacterium Vesicatorium*) およびフィトフトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*) に対して高い効果および複合作用 (complex action) を有する。

本発明による殺菌剤は主として懸濁液および湿潤性粉末として使用される。このような組成物中の活性成分の濃度は0.01~99.5質量%の範

このようにして製造される化合物は低い毒性の物質の部類に属する。ラットについてのLD₅₀ (経口的投与) は2.000mg/kg以上である。

本発明による化合物の殺菌的性質を、種々の気候条件のもとで植物、技術的、ウリ科の果実および穀類について研究した(40種類の感染体に関して20種類の農場の作物について)。

化合物1~3は0.3~0.6kg/ヘクタールの適用割合で感染体 (infectant) エリシフェス (*Erysiphe*) [スファエロセカ (*Sphaerotheca*)、ウンシヌラ (*Uncinula*)、エリシフェ (*Erysiphe*) 属]、ペロノスポラセア (*Peronosporaceae*) 族 [ペロノスポラ (*Peronospora*)、プラスモペラ (*Plasmopara*)、シュードペロノスポラ (*Pseudoperonospora*) 属] およびフィトフトラセア (*Phytophtheraceae*) 族に対して、ならびにグロウニア・グラミニス (*Puccinia graminis*)、セプトリア・グラミニス (*Septoria graminum*)、シュードペジダ・トラチエイフィラ

属内で変化する。

組成物の調製は、常法において本発明による組成物をビヒクル、例えば、水、アセトン、エタノール、シリカ充填剤、チャイナクレーと混合または粉砕することによって実施される。

こうして、湿潤性粉末を調製するためには、本発明による化合物、ポリエチレングリコールのアクリルエステル混合物、サルファイト・エタノールスロップ (slop)、シリカ充填剤およびチャイナクレーを相互に混合する。

懸濁液を調製するためには、本発明による化合物を適当な溶媒、例えば、水、アセトン、エタノールと混合する。

次の実施例により、本発明を説明する。

実施例1

6.8g (0.05モル)の亜鉛塩化物の水溶液を攪拌機を備える反応フラスコに供給し、そして9.55g (0.05モル)のN-(ベンゾイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルを水性懸濁液の形態で激しく攪拌しながらそれに加える。

この反応混合物を10~20分間攪拌し、次いで4.3g (0.05モル)のエチレンジアミンの70多溶液、7.62g (0.1モル)の二硫化炭素および4g (0.1モル)の10多の水溶液の形態のカ性ソーダから調製したエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を徐々に加える。淡黄色の沈殿が形成する。攪拌を均一な褐色した懸濁液が形成するまでさらに20~30分間続ける。沈殿を濾過し、洗浄して塩素イオンを除去し、そして乾燥すると、2.13g (理論値の91%)の[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]重鉛エチレンビスジチオカルバマト、280℃以上において分解が得られる。

実測値、%: C 33.59, H 3.34, N 14.99, Zn 15.3, $C_{13}H_{13}N_5O_2S_4Zn$ 。

計算値、%: C 33.41, H 3.24, N 14.99, Zn 15.99。

実施例2

攪拌機連流冷却器および温度計を備える反応フラスコに、20mlの水中の1.7g (0.1モル)の

実施例3

連流冷却器、攪拌機および温度計を備える反応フラスコに、50mlの水中の5.5g (0.04モル)の塩化亜鉛の溶液を供給し、そして加熱(90~95℃の温度)しながら1.15g (0.06モル)のN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸(BMA)メチルエステルとともに2時間攪拌する。次いでこの混合物を冷却し、濾過する。残留物を水でよく洗浄し、乾燥し、アセトニトリルから再結晶化すると、1.5g (理論値の96.3%)の組成(BMA)₂·ZnCl₂の結晶が226℃で溶融する白色粉末として得られる。

得られる結晶の1.04g (0.02モル)の水溶性懸濁液に、エチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を加える。前記水溶液は1.7g (0.02モル)のエチレンジアミンの水溶液(70多)、3g (0.04モル)の二硫化炭素および1.6g (0.04モル)のカ性ソーダの10多水溶液を反応させることによって調製した。この反応混合物を室温において1時間攪拌する。淡黄

色溶液の溶液および60mlの水中の1.91g (0.1モル)のN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの懸濁液を供給する。この反応塊を50℃の温度において1時間攪拌する。次いで、反応塊を30℃に冷却後、8.6g (0.1モル)のエチレンジアミンの70多溶液、8g (0.2モル)の50mlの水中のカ性ソーダおよび1.52g (0.2モル)の二硫化炭素から調製したエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を加える。この暗かつ色の反応塊を室温において40分間攪拌する。沈殿を濾過し、4で洗浄すると、3.3g (理論値の71.1%)の[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]銅(II)エチレンビスジチオカルバマトが得られる。分解温度は200℃以上である。

実測値、%: C 34.01, H 3.01, N 15.26, Cu 14.12, $C_{13}H_{13}CuN_5O_2S_4$ 。

計算値、%: C 33.57, H 3.26, N 15.06, Cu 13.66。

以下余白

色の生ずる沈殿を濾過し、水で洗浄し、乾燥すると、1.27g (理論値の96.2%)のジ-[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]重鉛エチレンビスジチオカルバマト、280℃において分解、が得られる。

実測値、%: C 40.18, H 3.49, N 17.18, S 19.59, Zn 10.27, $C_{12}H_{12}N_6O_4S_4Zn$ 。

計算値、%: C 40.15, H 3.68, N 17.02, S 19.48, Zn 9.93。

実施例4

菌類フナリウム・モニリホルム(*Fusarium moniliforme*)、アスペルギルス・ニガー(*Aspergillus niger*)、リゾクトニア・ソファニ(*Rhizoctonia solani*)の菌糸体への化合物の効果

本発明による化合物をアセトンと混合し、そして溶解したグルコース-ジャガイモ寒天(この培養培地の温度は50~60℃である)中に菌懸液条件下に導入し、次いでペタリ皿中に分散させた。培地の分散後18~20時間において、寒天板の

接種を行う。25〜26℃において適当な時間の経過後、菌のコロニーの直径を測定する。菌類の菌糸体への調製物の試験は、0.003重量%の活性成分の濃度において、TMTD（テトラメチルチウラムジサルファイド）を参照物質として用いて実施する。実験は3回反復する。

菌糸体の生長阻止を、次のエボットの式（Ebbot formula）により計算する：

$$T = \frac{D_0 - D_1}{D_0} \cdot 100\%$$

ここで、

Tは培養生長の阻止（%）であり、

D₀は対照における培養コロニーの直径であり、
そして

D₁は調製物を用いる試料における培養コロニーの直径である。

試験結果を下表1に記載する。

以下余白

表 1

菌類の菌糸体への化合物の試験の結果

化合物	濃度、活性 化合物の%	菌類の生長の阻止、%				
		1	2	3	4	5
1	0.003	100	100	100	100	100
2	0.003	100	100	100	100	100
3	0.003	100	100	100	100	100
チウラム ジサルファイド（参照）	0.003	100	100	100	100	100

実施例5

非金属物質の破壊を生ずる菌類の純粋な培養物の菌糸体に対する防腐活性に関する化合物の効果：
アスペルス・ニガー（*Aspergillus niger*）、チ
エトリウム・グロボスム（*Chaetomium globosum*）
ペシロムセス・バリオチ（*Penicillium varioti*）、ペニシリウム・サイクロピウム
（*Penicillium cycloplum*）。

化合物1〜3の防腐活性の決定手順は、前の試験において記載した手順に類似する。参照物質として、ペンタクロロフェノールを使用する。

試験結果を下表2に示す。

以下余白

表 2

防腐活性についての化合物の試験結果

化合物	濃度・活性 成分の%	菌糸体の生長阻止、%			
		Aspergillus niger	Chaetomium globosum	Penicillium mucos variati	Penicillium cyclospium
1	2	3	4	5	6
1	0.003	100	100	100	100
2	0.003	100	100	100	100
3	0.003	100	100	100	100
ペンタクロロ フェノール (参照)	0.003	98	100	97	100

実施例6

キュウリおよびコマヤのエリシフェ (*Erysiphe*)

に関する化合物の活性の試験

本発明による化合物を温室の条件下に試験する。試験化合物の水性懸濁液を活性成分の種々の濃度において、キュウリまたはコマヤの植物に噴霧する。対照植物には水を噴霧する。乾燥後、植物をエリシフェ・シコロセアルム (*Erysiphe siccherocarum*) およびエリシフェ・グラミニス (*Erysiphe graminis*) の分生糸の水性懸濁液で人工的に感染させる。植物を温室内に 20 ~ 25 °C の温度において保持する。菌類の感染後 10 日において、対照植物および本発明による製剤で処理した植物について病気の進行を評価する。コマヤの変種は「クラスノセルナヤ (*Krasnosernaya*)」である。キュウリの変種は「ムノゴブロフニ (*Mnogoplodny*) V8KhV」である。実験は 3 回反復する。

実験の結果を表 3 に示す。

以下空白

樹木の進行の阻止、

製 剤	濃度、活性成分の%	Erysiphe cishera- seorum	Erysiphe graminis
1	2	3	4
化合物 1	0.05	100	100
	0.025	100	97.5
	0.012	98.0	96.0
	0.006	95.0	90.0
	0.003	94.0	
	0.0015	90.0	
化合物 2	0.05	100	100
化合物 3	0.05	99	-
N-(ベンズイミダ ゾリル-2)-カル バミン酸のメサルエ ステル(参照)	0.05 0.025 0.012	100 97.0 97.0	100 97.0 90.0
エチレンビスチオ カルバミン酸亜鉛 (参照)	0.006 0.05 0.025 0.012 0.006	90.0 30.0 20.0 0.0 0.0	90.0 30.0 20.0 0.0 0.0
N-(ベンズイミダ ゾリル-2)-カル バミン酸のメサルエ ステルとエチレンビ スチオカルバミン 酸亜鉛との複雑 的混合物 (1:1), (2:1)	0.003 0.0015	92.0 72.0	
2,4-ジニトロ- 6-(3-oxo-oxa- n-2)-7-エニル クロトネート (参照)	0.05 0.05 0.025 0.012 0.006	85.0 98.0 94.0 86.0 76.0	

種々の菌類の抑制における化合物1の効果研究
化合物1を灰色腐敗病 (grey rot) 感染体ゼトリチス・シネレア (*Botrytis cinerea*) に対するその効果について、0.05%の活性成分の濃度において温室 (hothouse) の条件下にマメ (ロシアン・ブラックス (Russian Blacks) - ラスキエ・チルニジエ (Russkiye Chernyye) 変種) およびアドウについて試験する。

植物を7~10葉の段階に生長させる。感染はニンニン寒天上で培養した菌類ボトリチス・シネレア (*Botrytis cinerea*) の胞子懸濁を用いて実施する。分生子の含量は150,000~200,000/cdである。保護作用の研究について、試験化合物で植物を処置した後1~15時間に感染を実施する。

接種後、植物を26℃の温度および100%の
 相対空気湿度において置いた室内に24時間保持
 する。植物の損傷度の評価を感染後5~7日目に
 実施する。試験結果を下表4に記載する。

●

ベネチアの又色腐敗病 (Berytia elaeagni)

社會主義の學問に對する態度

化合物	濃度、活性	測定法の阻止、%
N-(ベンゾイミダゾール-2)- カルバミジン酸メチルエステルとエ チレンビスベンゾカルバミジン酸エ ステルの鹽酸の混合物(1:1)	0.05	98.0
N,N'-ジメチル-N'-ピタロロ フルオロメチルメチルカプト-N'- フェニルメチル	0.05	97.0
対照に於ける病気の生長	99.0	79.0

実施例8

トマトの遅い腐枯れ病 (late blight) (フィトフトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*)) に対する化合物1の効果の研究

トマトの遅い腐枯れ病に対する化合物1の効果を検討する実験を、温室の条件下にグリボフスキー (Gribovskij) トマト変種について実施する。ジャガイモのスライス上で培養した菌フィトフトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*) の胞子懸濁液により、接種を行う。

保護作用の研究において、トマトの接種を15～2時間後に実施する。接種後、植物を覆った室内に18℃の温度および100%の相対空気湿度において24時間保持する。

植物の損傷度の評価を、接種後4日目および8日目に実施する。結果を下表5に記載する。

以下余白

化合物2の効果の研究を、「グリボフスキー (Gribovskij) 変種のトマト植物について実施する。植物を製剤で処理し、次いで菌フィトフトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*) の分生子の水性懸濁液で人工的に感染させる。懸濁液中の胞子の濃度は水1mlにつき50,000である。接種前、遊生子を除去するため、分生子の懸濁液を10℃の温度に40分間保持する。接種後、植物を覆った室内に20～22℃において24時間保持する。6日後、病気による葉の損傷度を決定する。評価を5点の目盛りに対して視的に実施する。実験を3回反復する。参照化合物として、ジネブ (Zineb)-N,N'-エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛を使用する。

試験結果を下表6に記載する。

モスクワ (Moscow) 区域の畑の条件下でトマトの遅い腐枯れ病を抑制する目的で製剤を試験するとき、植物を生長期間の間に化合物2で2回処理する。製剤を用いる植物の第1回の噴霧は病気の発生前に実施し、その後14日目に第2回の噴霧

表 5

トマトの遅い腐枯れ病に対する化合物1の効果
(*Phytophthora infestans*)

製 剤	濃度、活性 成分の%	病気の進行 の阻止、%
化合物1	0.015	93.0
	0.0075	91.0
N,N'-エチレンビスジチオ カルバミン酸亜鉛	0.015	76.0
(参照)	0.0075	62.0
N-(ベンゾイミダゾリル -2)-カルバミン酸メチ ルエステル(参照)	0.015	0.0
対照にける病気の進行 31-33%		

実施例9

トマトの遅い腐枯れ病 (late blight) (フィトフトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*)) の抑制における化合物2の効果の研究

を行う。参照化合物はポリカルバジン (polycarbacin)-N,N'-エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛とエチレンビス(チオカルバモイル)ジチアルフェイドとの複塩である。実験を2回反復する。試験結果を下表6に示す。

以下余白

表 6

トマトの遅い腐枯れ病 (*Phytophthora infestans*)
の抑制における試験結果

No.	製 剤	病気の進行阻止、%		
		濃度、活性成分の%	風 量	畑
1	2	3	4	5
1	化合物 2	0.05	100	
		0.025	100	
		0.15		100
2	N,N'-エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛 (参照)	0.05	99	
		0.025	97	
3	ポリカルバジン (参照)	0.15		90
4	N,N'-エチレンビスジチオカルバミン酸銅	0.05	9	
		0.025	85	
5	N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステル	0.05	0	
6	N,N'-エチレンビスジチオカルバミン酸銅と N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルとの混合物 (1:1)	0.05	85	
		0.025	80	

風量試験。対照における病気の進行度 - 71 %。

畑試験。対照における病気の進行度 - 46 %。

実施例 10

菌類の菌糸体 - ジャガイモの感染体：フサリウム・サムブシヌム (*Fusarium sambucinum*)、スファエロプシス・マロルム (*Sphaeropsis maierum*)、リノタトニア・ソラニ (*Rhizoctonia solani*) についての化合物 3 の試験

化合物 3 の試験手順は、植物病原菌類フサリウム・モニリオフォルム (*Fusarium moniliforme*)、アスペルギルス・ニガー (*Aspergillus niger*) の菌糸体についての試験に用いられた手順に類似するが、製剤はグルコース - ジャガイモ培地ではなく結晶 - 瘰癧天培地中に導入する。

試験結果を下表 7 に示す。

以下空白

表 7

ジャガイモの病気の感染体に対する薬剤の試験結果

感染体菌類の菌糸体の生長阻止、%						
区	製 剤	濃度、活性 成分の%	<i>Fusarium</i>	<i>Sphaero-</i>	<i>Aspergi-</i>	<i>Rhizocta-</i>
			<i>sambuci-</i> <i>num</i>	<i>psis</i> <i>malorum</i>	<i>llus</i> <i>niger</i>	<i>nia</i> <i>solani</i>
1	化合物 3	0.003	96	100	99	97
		0.001	86	86	97	89
2.	テトラメチルチウラム					
	ジサルファイド	0.003	96	95	95	86
	(参照化合物)	0.001	57	66	50	-

実施例 11

コムヤカよびスグリ (currant) の病気の抑制
における本発明による化合物の効果の研究

コムヤの病気の抑制における本発明による化合物により生成される作用の研究において、植物を生長期間の間に殺菌剤で2回噴霧する。第1回の噴霧はコムヤの分けつ段階の間に実施し、第2回は葉-茎形成段階に実施する。実験を3回反復する。

黒スグリ (black currant) の病気の抑制における化合物の作用の研究において、果実をもつ黒スグリのかん木を生長期間の間に殺菌剤で2回処理する。黒スグリの第1回の噴霧は開花前に実施し、第2回は果実の収穫後に実施する。

試験結果を下表 8 に示す。 以下空白

表 8

コムヤおよび黒スグリの病気の抑制における化合物の結果

No.	製 剤	濃度、活性 成分の%	病 気 の 阻 止、%			
			コムヤ		黒スグリ	
			Erysiphe graminis	Puccinia graminis	Sphaero- theca moravae	Puccinia ribis
1.	化合物 2	0.05	98.0	65.0	96.0	60.0
2.	化合物 3	0.05	98.0	90.0	97.0	92.0
3.	N-(ベンズイミダゾリル -2)-カルバミン酸メチ ルエステル(参照)	0.05	99.0	60.0	98.0	58.0
	対照(病気の進行、%)		35.0	30.0	38.0	35.0

実施例 12

イネのピリクテリオシス(*piriculariosis*)
〔ピリクテリア・オリザエ(*Piricularia
oryzae*)〕に対する本発明による化合物の効果

化合物 1 を「デムボフスキー(Dubovsky)変種
について温室条件下にピリクテリア・オリザエ
(*Piricularia oryzae*) に対する効果について
試験する。試験植物を鉢内で 3~4 葉段階に生長
させる。

ニンジン寒天上で培養させた菌ピリクテリア・
オリザエ(*Piricularia oryzae*) の胞子懸濁液
により接種を行う。この懸濁液の濃度は
150,000~200,000/cd の分生子である。
保護作用の研究において、殺菌剤で植物を処理後
1.5~2 時間に接種を行う。接種後、植物を湿っ
た室内に 24 時間 26℃ の湿度および 100% の
相対空気湿度において保持する。植物の損傷度の
評価を接種後第 7~10 日に実施する。

試験結果を下表 9 に示す。

以下余白

表 9

イネのピリクテリオシス(*Piriculariosis*)
(*piricularia oryzae*) に対する製剤の効果

製 剤	濃度、活性 成分の%	病気の阻止 %
化合物 1	0.05	100.0
	0.025	90.0
0,0-ジエチル-S-ベン ジメチオホスフェート	0.05	99.0
(参照化合物)	0.025	89.0

対照における病気の進行 - 45 - 50%。

実施例 13

ジャガイモ植物についての化合物 2 の効果の研
究(畑の条件)

ジャガイモの遅い腐枯れ病(late blight)
〔フィトフトラ・インフェスタンス
(*Phytophthora infestans*)〕の抑制における
化合物 2 の活性の研究において、植物を生長期間
中に殺菌剤で 3 回噴霧する。第 1 回の噴霧は病気
発生前に実施し、引き続きその後 12~14 日

に残りの噴霧を行う。参照化合物は15多のエナレンビスジテオカルバミン酸亜鉛と65多のオキサン塩化銅との混合物である。ジャガイモの試験菌株は「オゴニオク (Ogonyok)」である。実験は3回実施する。試験結果を下表10に示す。

表 10

ジャガイモの遅い腐枯れ病 (*Phytophthora infestans*) の抑制における化合物2の試験結果

試 剤	濃度、活性成分の多	病気の進行の阻止、多
1. 化合物2	0.2	100
2. クプロサン (Cuprozan):15多のエナレンビスジテオカルバミン酸亜鉛+65多のオキサン塩化銅	0.2	77
対照における病気の進行 - 25多		

実施例14

菌類の純粋な培養物への化合物3の殺菌活性の研究

表IIに示す試験結果から明らかなように、上に特定した試験菌株〔これらの菌類は下位菌類 (lower fungi) の部類に属する〕に対する活性において化合物3は、N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルよりすぐれ、そしてエナレンビスジテオカルバミン酸亜鉛に実質的に等しい。同時に、化合物3はN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルに感受性の菌類に対する活性においてこの薬剤より劣らずそして、ある場合において、すぐれることとさえある。これらのデータが立証するように、化合物3は下位の菌類 (lower fungi) (表11、実験1) および不完全 (上位) 菌類 (imperfect (higher) fungi) の代表的なもの (表11、実験2) の両者に対する殺菌活性を有するという利点をもつ。

以下余白

次の病気を引き起こす菌類：キャウリのフィジオシス (*pythiosis*) (フィジウム属 (*Pythium* sp.))、テンサイの根腐れ病およびサラムの根腐れ病 (ブレイア属 (*Bremia* sp.))、トマトの遅い腐枯れ病 (フィトフトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*))、オランダイチゴの灰色腐敗病 (grey rot) (ボトリチス・シネレア (*Botrytis cinerea*))、ヒマワリの柔い腐敗病 (soft rot) (スクレロチニア・スクレロチロルム (*Sclerotinia sclerotiorum*))、ジャガイモのファセシス (phomosis) (ファーマ属 (*Phoma* sp.)) およびキャウリのフサリウム・ウィルト (fusarium wilt) (フサリウム属 (*Fusarium* sp.)) をジャガイモ-デkastロース寒天上で培養した純粋な培養物を試験標本として使用する。

殺菌活性の研究を薬剤のアセトン懸濁を寒天培地に導入することにより実施する。第6日に菌類のコロニーの生長阻止についての評価をエボット式 (Ebbot formula) により実施する。

表 11

純粋な培養物に対する式(II)の新規化合物の試験結果

			試験標本の生長の阻止、%			
試験系列 番 号	化合物	濃度、活性 成分の%	Pythium s.p.	Bremia s.p.	Aphanomyces s.p.	Phytophthora infestans
			4	5	6	7
I	化合物 3	0.03	100	100	100	100
	N-(ベンゾイミダゾ リル-2)-カルバミ ン酸メチルエステル	0.03	10	0	15	0
	N,N'-エチレンビス ジチオカルバミン 酸亜鉛	0.03	84	100	85	95
			Botrytis Sclerot. Phoma Fusarium cinerea Sclerot. s.p. s.p.			
II	化合物 3	0.03	100	100	100	100
	N-(ベンゾイミダゾ リル-2)-カルバミ ン酸メチルエステル	0.03	100	44	70	100
	N,N'-エチレンビス ジチオカルバミン酸 亜鉛	0.03	74	31	38	70

実施例

湿潤性粉末の調製

本発明による製剤の効果を、農場の作物の種々の病気の抑制において研究する。植物の噴霧を、湿潤性粉末から調製した水性懸濁液により、500~600 l/ヘクタールの作用液体の適用割合で実施する。

湿潤性粉末を調製するため、50重量部の本発明による化合物、3重量部のポリエチレングリコールのアクリルエステルの混合物、3重量部のサルファイド-エタノールスロップ(slop)、10重量部のシリカ充填剤および34重量部のチイナクレートを均質な混合物が形成されるまで相互に混合する。

〔発明の効果〕

結局、エリシフェ・シコラセアラム(*Erysiphe cichoracearum*)およびエリシフェ・グラミニス(*Erysiphe graminis*)、ならびにトマトおよびジャガイモのフィトフトラ・インフェスタンス

(*Phytophthora infestans*)に対する殺菌活性の研究により、本発明による化合物はエリシフェ・シコラセアラム(*Erysiphe cichoracearum*)の抑制に用いられるカラタン(Karatan)およびフィトフトラ・インフェスタンス(*Phytophthora infestans*)に対して用いられるジネブ(Zineb)の参照薬剤のそれに合致する高い殺菌活性を示すことが明らかにされた。試験した化合物は参照薬剤(エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛、TMTDおよびペンタクロロフェノール)に比べて実質的に広い作用スペクトルを有する。本発明による化合物は、ペロノスポラセアエ(*Peronosporaceae*)およびエリシファレス(*Erysiphales*)を包含する種類の農作物の広い範囲の病気の感染体に高い作用を有する。エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛およびTMTDは種々の植物のエリシファレス(*Erysiphales*)に対して農薬における適用において無効でありかつ阻止される。カラタン(Karatan)はエリシファレス(*Erysiphales*)に対してのみ活性であり、そして種々の農作物

のペロノスポラセアエ (*Peronosporaceae*) に対して無効である。ペンタクロロフェノールは防菌剤として知られており、そして農作物の病気の抑制において殺菌剤として使用されない。

したがって、種々の農作物のペロノスポラセアエ (*Peronosporaceae*) およびエリシファレス (*Erysiphales*) を同時に抑制するために本発明による化合物を使用すると、処理の数が減少しかつ薬剤の適用割合が少なくなり、ならびに環境汚染が減少する。

特許出願人

スタンイン サフロノビッチ タカレンコ
(外18名)

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗
弁理士 西 崎 和 之
弁理士 吉 田 雄 夫
弁理士 山 口 昭 之
弁理士 西 山 雅 也

第1頁の続き

- | | | |
|------|-------------------------------|--|
| ⑫発明者 | ビクトル アレキサン
ドロビッチ ウドベン
コ | ソ連国、モスクワ、ウリツア メスジンスコゴ、27、クバ
ルチーラ 270 |
| ⑬発明者 | バレンティナ ペトロ
ブナ ブリソバ | ソ連国、モスクワ、アルタイスカヤ ウリツア、2、クバ
ルチーラ 197 |
| ⑭発明者 | ナタリア レオニドブ
ナ カルギナ | ソ連国、モスクワ、ビー、ドロゴミロブスカヤ ウリツ
ア、18、クバルチーラ 66pp |
| ⑮発明者 | ニコライ ミハイロビ
ッチ ブルマキン | ソ連国、モスクワ、エム、カリトニコブスカヤ ウリツ
ア、20 コルプス 1、 |
| ⑯発明者 | マルク ユリエビッチ
ベルマン | ソ連国、モスクワ、プロフソユズナヤ、ウリツア、99、ク
バルチーラ 188 |
| ⑰発明者 | ビクトル イバノビツ
チ アベレンツエフ | ソ連国、モスクワ、ゼレニイ プロスペクト、35、コルプ
ス 2、クバルチーラ 18 |
| ⑱発明者 | ミハイル アルセニエ
ビッチ サニン | ソ連国、モスクワ、エム、カリトニコブスカヤ ウリツ
ア、20、コルプス 1 |
| ⑲発明者 | エレナ イバノブナ
アンドレエブナ | ソ連国、セスクワ、エム、カリトニコブスカヤ ウリツ
ア、20 コルプス 1、クバルチーラ 12 |
| ⑳発明者 | タマラ セメノブナ
ブロンチエンコ | ソ連国、モスクワ、ホディンスカヤ ウリツア、18、クバ
ルチーラ 70 |
| ㉑発明者 | ビオレッタ イバノブ
ナ モノバ | ソ連国、モスクワ、ウリツア バリロバ、89、クバルチー
ラ 102 |
| ㉒発明者 | リュドミラ アレクセ
エブナ ジノビエバ | ソ連国、モスクワ、グライボロノブスカヤ ウリツア、
8、コルプス 1、クバルチーラ 108 |

- ⑩発明者 ボリス アレクセエビ
ツチ ザイキン
- ⑩発明者 ガリナ ミハイロブナ
デイミシヤコバ
- ⑩発明者 ベトル ベトロビツチ
トルノフ
- ⑩発明者 ボリス アレクサンド
ロビツチ ボビキン
- ⑩発明者 リムマ マルコブナ
シヤロニナ
- ⑩発明者 ボリス エファイモビツ
チ ザイツエフ
- ⑩発明者 ガリナ シュリモブナ
コテイコバ
- ⑩出願人 バレンティナ ペトロ
ブナ ブリソバ
- ⑩出願人 ナタリア レオニドブ
ナ カルギナ
- ⑩出願人 ニコライ ミハイロビ
ツチ ブルマキン
- ⑩出願人 マルク ユリエビツチ
ベルマン
- ⑩出願人 ビクトル イバノビツ
チ アベレンツエフ
- ⑩出願人 ミハイル アルセニエ
ビツチ サニン
- ⑩出願人 エレナ イバノブナ
アンドレエブナ
- ⑩出願人 タマラ セメノブナ
ブロンチエンコ
- ⑩出願人 ビオレッタ イバノブ
ナ モノバ
- ⑩出願人 リュドミラ アレクセ
エブナ ジノビエバ
- ⑩出願人 ボリス アレクセエビ
ツチ ザイキン
- ⑩出願人 ガリナ ミハイロブナ
デイミシヤコバ
- ⑩出願人 ベトル ベトロビツチ
トルノフ
- ⑩出願人 ボリス アレクサンド
ロビツチ ボビキン
- ⑩出願人 リムマ マルコブナ
シヤロニナ
- ソ連国, ミテイスチ モスコブスコイ オブラステイ, ウ
リツア ブイ, ボロシノイ, 19エー, クバルチーラ 73
- ソ連国, モスクワ, スラビヤンスキイ ブルバル, 9, コ
ルプス 1,
- ソ連国, モスクワ, エム. カリニコフスカヤ ウリツ
ア, 20, コルプス 1, クバルチーラ 63
- ソ連国, ドネプロベトロブスク, プロスペクト ガガリ
ナ, 31, クバルチーラ 41
- ソ連国, ドネプロベスロブスク, ウリツア ボロシロバ,
3ビー, クバルチーラ 4
- ソ連国, ドロゴブルドニイ モスコブスコイ オブラステ
イ, ウリツア ツイオルコブスコゴ, 11, クバルチーラ
52
- ソ連国, レニングラード, ウリツア サブシキナ 56, ク
バルチーラ 42
- ソ連国, モスクワ, アルタイスカヤ ウリツア, 2, クバ
ルチーラ 197
- ソ連国, モスクワ, ビー ドロゴミロブスカヤ ウリツ
ア, 18, クバルチーラ 66
- ソ連国, モスクワ, エム. カリニコブスカヤ ウリツ
ア, 20 コルプス 1, クバルチーラ 57
- ソ連国, モスクワ, プロフソユズナヤ, ウリツア, 99, ク
バルチーラ 188
- ソ連国, モスクワ, ゼレニイ プロスペクト, 35, コルプ
ス 2, クバルチーラ 18
- ソ連国, モスクワ, エム. カリニコブスカヤ ウリツ
ア, 20, コルプス 1, クバルチーラ 58
- ソ連国, モスクワ, エム. カトリニコブスカヤ ウリツ
ア, 20 コルプス 1, クバルチーラ 12
- ソ連国, モスクワ, ホディンスカヤ ウリツア, 18, クバ
ルチーラ 70
- ソ連国, モスクワ, ウリツア バリロバ, 89, クバルチー
ラ 102
- ソ連国, モスクワ, グライボロノブセカヤ ウリツア,
8, コルプス 1, クバルチーラ 108
- ソ連国, ミテイスチ モスコブスコイ オブラステイ, ウ
リツア ブイ, ボロシノイ, 19エー, クバルチーラ 73
- ソ連国, モスクワ, スラビヤンスキイ ブルバル, 9, コ
ルプス 1, クバルチーラ 237
- ソ連国, モスクワ, エム. カリニコフスカヤ ウリツ
ア, 20, コルプス 1, クバルチーラ 63
- ソ連国, ドネプロベトロブスク, プロスペクト ガガリ
ナ, 31, クバルチーラ 41
- ソ連国, ドネプロベトロブスク, ウリツア ボロシロバ,
3ビー, クバルチーラ 4

特開昭61-291591 (17)

⑦出 願 人 ボリス エフイモビツ
 チ ザイツエフ

ソ連国, ドロゴブルドニイ モスコブスコイ オブラステ
イ, ウリツア ツイオルコブスコゴ, 11, クバルチーラ

⑦出 願 人 ガリナ シュリモブナ
コテイコバ

ソ連国, レニングラード, ウリツァ サブシキナ 56, ク
バルチーラ 42